

METAESTABILIDAD DE LA ETTRINGITA

Marfil^{1,2} S. A. y P. J. Maiza^{1,3}

1. Dpto. de Geología. Universidad Nacional del Sur. San Juan 670. 8000. Bahía Blanca. TE. 054-091-500886.

2. Investigador adjunto Comisión de Inv. Científicas de la Prov. De Bs. As.

3. Investigador independiente CONICET.

RESUMEN

La ettringita es un mineral inocuo cuando se desarrolla en los primeros estadios de hidratación del cemento portland. Sin embargo, cuando cristaliza en el hormigón endurecido puede producir expansiones deletéreas. En ambos casos aparece en pequeñas proporciones y siempre asociado con portlandita y/o calcita predominantes.

En el presente trabajo se realizaron ensayos de síntesis con el propósito de obtener ettringita con el mayor grado de pureza posible para estudiar sus características.

Se trabajó con sulfato de aluminio e hidróxido de calcio. El producto resultante fue analizado por DRX. Se estudió la evolución de este mineral durante 15 días a temperatura ambiente.

ABSTRACT

The ettringite is an innocuous mineral when it develops during the hydration of the cement. However if it was developed in hardened concrete it will produce deleterious expansion. Ettringite is always associated with portlandite and calcite.

Ettringite was synthesized with the object to study its principal characteristics. There were used aluminium sulfate and calcium hydroxide as reactive. The product was analyzed by XRD. The evolution of the synthesized product was studied during 15 days at environment conditions.

OBJETIVOS

El propósito del presente trabajo fue sintetizar ettringita en laboratorio con el mayor grado de pureza y cristalinidad posible, para estudiar su morfología y propiedades ópticas. La experiencia se realizó en condiciones fisicoquímicas normales.

INTRODUCCION

La ettringita se desarrolla durante el proceso de fraguado en hormigones de cemento portland, a partir del aluminato tricálcico del cemento y del yeso que se adiciona comúnmente, con el propósito de reducir la velocidad de hidratación del aluminato tricálcico. Esta reacción no es tan sencilla, ya que la estabilidad de la ettringita depende principalmente del pH, temperatura y contenido de sulfato en el cemento (Metha 1986).

Al reducirse la concentración de sulfato, la ettringita se vuelve inestable y se convierte en monosulfatoaluminato de calcio (Uchikawa 1994).

Por lo expuesto anteriormente, en hormigones

endurecidos es razonable esperar la presencia de monosulfatoaluminato de calcio, asociado con portlandita y silicato de calcio y no ettringita, debido a que la adición de yeso es controlada especialmente para evitar su exceso.

Causas externas tales como, hidratación, carbonatación, ataque por sulfatos, etc. modifican las condiciones de equilibrio, favoreciendo el desarrollo de ettringita secundaria, responsable de las reacciones deletéreas que producen expansión (Metha 1983).

Existe gran controversia con respecto a su morfología. Metha (op. cit.) notó que la ettringita presenta dos tipos de morfología, dependiendo de las condiciones de formación y las clasifica en tipo I: Son aquellas que forman cristales largos de 10 a 100 micrones de longitud y varios micrones de espesor. Se forma en soluciones con baja concentración de oxidrilos. Estos cristales no son expansivos y corresponden a la ettringita primaria. Los tipo II, son pequeños, de uno a 2 micrones de longitud y 0.1 a 0.2 micrones de espesor. Se forman cuando la concentración de

oxidrilo es baja. Puede causar tensiones y fracturas cuando se desarrolla en espacios confinados.

Aglomeraciones de esos cristales absorben agua y expanden.

Sólo existen dos menciones del hallazgo de ettringita en ambientes naturales (Dana 1951, Hurlbut 1960). Ambos la relacionan con rocas basálticas y calcáreas formada por procesos exógenos, principalmente durante la meteorización y conservada en ambientes poco expuestos a los procesos erosivos.

Tiene estructura hexagonal, forma cristales prismáticos aciculares. Es un mineral muy blando de dureza menor o igual que el yeso. Esto hace muy dificultosa su preparación para estudiarlo en cortes delgados.

En trabajos previos los estudios se realizaron sobre trozos de hormigón o probetas utilizando estereomicroscopio y/o SEM – EDAX (Maiza et al. 1995, 1996, 1997). En todos los casos se identificó ettringita asociada con yeso, calcita y/o portlandita.

La fórmula química y estructural de la ettringita es muy compleja y aún continua siendo objeto de estudio, tanto su constitución como su estabilidad.

MATERIALES Y METODOS

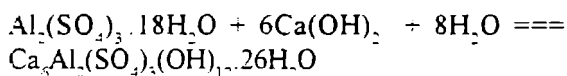
Para sintetizar ettringita se utilizaron drogas de calidad analítica y recipientes de polipropileno. Se trabajó a temperatura ambiente. El tiempo de la experiencia fue desde pocas horas hasta 15 días.

Posteriormente se analizó el proceso de transformación en medio seco y en cámara húmeda en función del tiempo. Se estudió al microscopio y por Difractometría de rayos X, para lo que se utilizó microscopio petrográfico Olympus BH-2 y un difractómetro Rigaku D max III C, computarizado, con radiación de Cu y monocromador a 35 Kv y 15 mA respectivamente.

RESULTADOS

Se sintetizó ettringita cuya fórmula es: $(Ca_6Al_2(SO_4)_3(OH)_{12} \cdot 26H_2O)$ a partir de un gramo de $(SO_4)_3Al_2 \cdot 18H_2O$ y 0.66 gramos de $Ca(OH)_2$ a temperatura ambiente durante 5 horas.

La reacción que se produce es la siguiente:



El material así obtenido se secó a temperatura ambiente para ser analizado por DRX. Los resultados se muestran en la figura 1, donde es posible observar ettringita (E) prácticamente pura. Solo se identificó una reflexión correspondiente a portlandita (P) y una a calcita (C).

Luego se dejó 3 días en desecador para observar la evolución de la ettringita y se comprobó la aparición de yeso (Y) y la desaparición de portlandita (Figura 2 a). El resto de los componentes se mantuvo sin variantes.

Luego se lo dejó 24 horas en ambiente húmedo. Los resultados se muestran en la figura 2b. prácticamente no se producen variaciones, sólo se observa un incremento en las intensidades de las reflexiones correspondientes a yeso y calcita.

A los 7 días casi desaparece la ettringita, transformándose totalmente en yeso y calcita, se identificó una reflexión adjudicada a $Al(OH)_3$ (Figura 2c).

Características ópticas:

La ettringita tiene muy bajo relieve, índice de refracción $O = 1.464$ y $E = 1.458$ (Dana op. cit.). Posee extinción recta, muy baja birrefringencia (aproximadamente 0.006) y color de interferencia gris de primer orden. Es uniáxico negativo.

Las observaciones se realizaron sobre grano suelto. Para la determinación de los índices se utilizaron líquidos específicos.

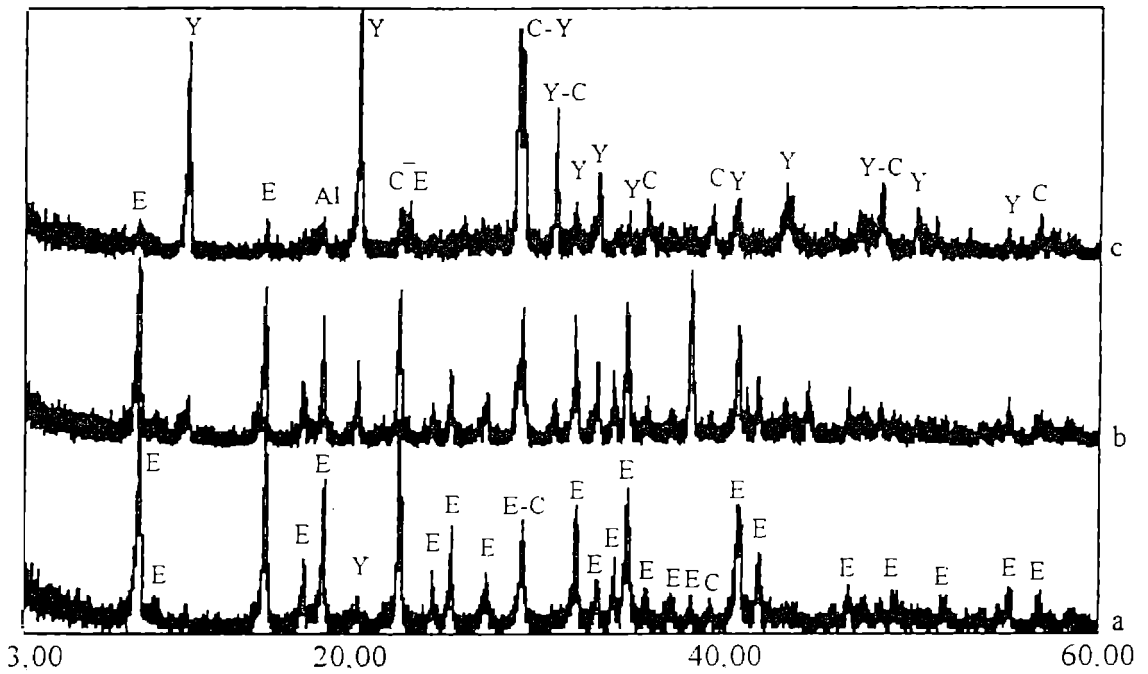


Figura 1: Difractograma de rayos X del material obtenido a las 5 horas de reacción (E): ettringita. (P) portlandita. (C) calcita

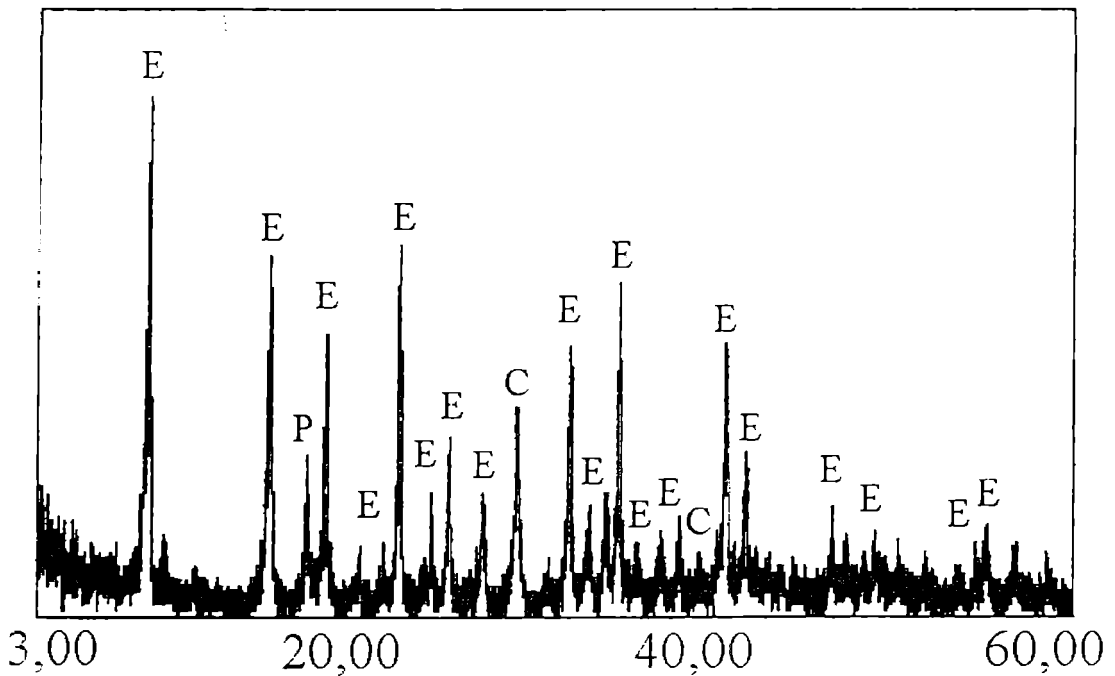


Figura 2: 2a: DRX del producto sintético luego de 3 días en desecador. (Y) yeso. 2b: 24 horas en ambiente húmedo. 2c: 7 días en humedad. (Al): hidróxido de aluminio.

CONCLUSIONES

La ettringita es inestable a temperatura ambiente y su degradación se desarrolla en cualquier condición físico-química.

En su transformación cristaliza calcita con cantidades subordinadas de yeso en un tiempo relativamente corto.

Teniendo en cuenta las condiciones físicoquímicas del medio en el que fragua el hormigón (pH 12,5), temperatura ambiente normal y la disponibilidad de elementos químicos tales como S, Si, Ca, y H₂O, etc., su formación es muy probable.

Dada su metaestabilidad y características físicas y morfológicas, es difícil hallarla en la naturaleza y en hormigones antiguos. Es más probable que si existió ettringita, se halle calcita y algo de yeso como productos finales de alteración. En general se observarán evidencias de su cristalización en el interior de fracturas y grietas.

En general es fácil identificarla en barras y probetas de ensayo curadas en ambiente húmedo. En hormigones de mayor edad sólo es posible hallarla en cavidades o en las zonas afectadas por la reacción.

Su determinación es posible mediante DRX y microscopía óptica, aunque es difícil obtener cantidades con pureza aceptable para su análisis o muestras que permitan su montaje y acondicionamiento. Es relativamente sencillo determinar su presencia basándose en la morfología cristalina en SEM y su composición química mediante EDAX.

Aportes externos como pueden ser medios ricos en sulfatos, agregados con sulfuros, exceso de yeso etc., contribuyen a la cristalización de ettringita secundaria.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la CIC de la Prov. de Bs. As., al CONICET y a la UNS por el apoyo brindado. Y a la Dra. Graciela Mas por su colaboración.

Metha, P. K. (1986). Concrete: Structure, properties and materials. Prentice-Hall, inc., New Jersey.

Uchikawa, H. Proc. P. K. Metha Symposium on Durability of concrete: K. H. Khayat and P. C. Aaijcin Editors. Nice (France), 61.

REFERENCIAS

Dana J. and E.S. Dana (1951). The system of mineralogy. Ed. John Wiley and Sons, Inc. New York. 2, 589-590.

Hurlbut C. S. And J. L. Baum (1960). Ettringite from Franklin, New Jersey. The American Mineralogist. 45, N° 11 and 12. 1137-1143.

Maiza, P. J. S. A. Marfil y O. R. Batic (1995). Ettringita cristalizada en hormigones de cemento portland. IV Jornadas Geológicas Bonaerenses. Actas. 273-280. Junin.

Maiza, P. J. S. A. Marfil; C. A. Milanesi y O. R. Batic (1996). Ettringita y ceolitas formadas en hormigones afectados por la reacción álcali sílice. Hormigón 29. Pp. 11-22.

Maiza, P. J. S. A. Marfil y O. R. Batic (1997). Estabilidad de la ettringita a temperatura ambiente. Hormigón 30. Pp. 11-18.

Metha, P. K. (1983). Mechanism of sulfate attack on portland cement concrete – Another look. Cement and concrete Research. 13, pp. 401-406.